

# INVESTIGAÇÃO DA PROPAGAÇÃO DE PITES NAS FASES AUSTENITA E FERRITA DE DOIS AÇOS INOXIDÁVEIS DE ESTRUTURA DÚPLEX<sup>1</sup>

*Elki Cristina de Souza*<sup>\*2</sup>

*Sérgio Mazzer Rossitti*<sup>3</sup>

*Isolda Costa*<sup>4</sup>

*João Manuel Domingos de Almeida Rollo*<sup>5</sup>

## Resumo

A resistência à corrosão localizada de dois aços inoxidáveis de estrutura dúplex, superdúplex e hiperdúplex, foi investigada por técnicas eletroquímicas em meios com concentrações de NaCl de 3,5% e 9,0% a diferentes temperaturas. A microestrutura desses aços foi avaliada por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados deste trabalho mostraram maior resistência à corrosão localizada e maior tendência à repassivação para o aço superdúplex em comparação ao hiperdúplex, indicativas de um filme passivo mais resistente. Isto foi também indicado pelas menores densidades de corrente associadas à região passiva do primeiro aço.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis dúplex; Resistência à corrosão; Potencial de pite.

## INVESTIGATION ON PITTING PROPAGATION IN AUSTENITE AND FERRITE PHASES OF TWO DÚPLEX STRUCTURE STAINLESS STEELS

### Abstract

The localized corrosion resistance of two duplex structure stainless steels, superdúplex and hiperdúplex, was investigated by electrochemical techniques in two chloride containing solutions, 3.5 wt.% and 9.0 wt.% NaCl, at different temperatures. The microstructure analysis of these steels was evaluated by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The results of this study showed higher localized corrosion resistance and higher tendency to repassivation process for the superdúplex comparatively to the hiperdúplex, due to a more protective passive film on the first steel. This behavior was indicated by lower current densities associated to the passive region of the superdúplex stainless steel.

**Keywords:** Duplex stainless steels; Corrosion resistance; Pitting potential.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *Dra. Pesquisadora - Departamento de Engenharia de Materiais - EESC/USP. e-mail: elkicsouza@yahoo.com.br*

<sup>3</sup> *Dr. Eng<sup>o</sup>. de materiais - Grupo Metal - Aços Inoxidáveis e Ligas Especiais, Tietê - SP.*

<sup>4</sup> *Dra. Pesquisadora - Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - IPEN/CNEN-CCTM.*

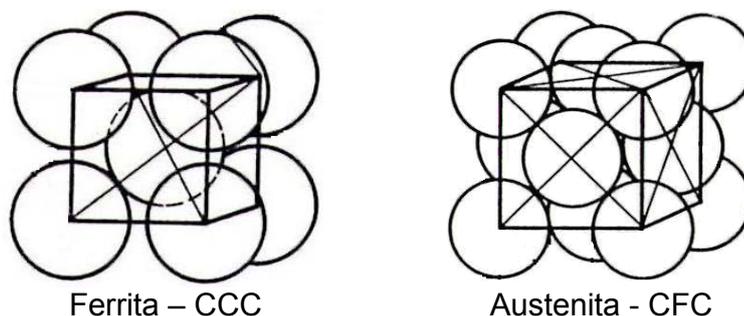
<sup>5</sup> *Dr. Professor associado - Departamento de Engenharia de Materiais - EESC/USP.*

## 1 INTRODUÇÃO

Um aço para ser classificado como inoxidável necessita conter cromo em teor igual ou superior a 12% (em peso) em sua composição, a qual deve ser a mais homogênea possível.<sup>(1,2)</sup> Outros elementos como o níquel, molibdênio e nitrogênio são adicionados para controle de sua microestrutura, resistência à corrosão e resistência mecânica.<sup>(1,3)</sup> A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se à formação de um filme passivo de óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que é aderente e protege a liga contra a corrosão.<sup>(4)</sup> A adição de Mo também melhora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Quando incluído como um elemento de liga, o Mo é incorporado ao filme passivo, produzindo óxidos com diferentes estados de oxidação. O produto de corrosão de Mo mais comum na camada de óxido de Cr é o  $\text{MoO}_4^{2-}$ , que é extremamente estável nesta camada.<sup>(5)</sup>

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a sua microestrutura, que varia com a sua composição, especialmente os teores de Cr e Ni. Cada tipo de aço é o resultado da alteração da composição e da adição de diversos elementos que conferem propriedades especiais como dureza e resistência à corrosão.<sup>(6)</sup>

A microestrutura de aços inoxidáveis de estrutura dúplex (austeno-ferrítico) apresenta duas fases mais comuns, a fase ferrita ( $\alpha$  ou  $\delta$ ) que é ferromagnética e possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e a fase austenita ( $\gamma$ ), não-magnética, de empacotamento cúbico de face centrada (CFC), conforme ilustrado na Figura 1.



**Figura 1** - Empacotamento cristalino das duas fases presentes em um aço inoxidável austeno-ferrítico.

Uma fórmula empírica para avaliar o desempenho dos aços inoxidáveis com estrutura dúplex quanto à corrosão por pite é dada na equação (1), na qual PREn significa *Pitting Resistance Equivalent number*.<sup>(7)</sup>

$$\text{PREn} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (1)$$

onde os elementos químicos estão em % em peso.

Os aços inoxidáveis austeno-ferríticos são chamados de *superdúplex* quando o valor do PREn ultrapassa 40 e são chamados de *hiperdúplex* quando o PREn ultrapassa o valor de 48. Esses aços combinam boas propriedades mecânicas com elevada resistência à corrosão sob tensão, à corrosão por pites e à corrosão em frestas.

## 2 EXPERIMENTAL

Os aços inoxidáveis superdúplex ASTM A995M Gr.5A e hiperdúplex UNS 32707 utilizados neste trabalho foram fundidos em um forno de indução industrial (Grupo Metal LTDA.) e submetidos a tratamento térmico de solubilização à 1.100°C durante uma hora em um forno elétrico tipo mufla. Após a fusão e tratamento térmico, os aços inoxidáveis ASTM A995M Gr.5A e UNS 32707 tiveram suas composições químicas gerais (ferrita + austenita) quantificadas, por Espectrometria de Emissão Ótica e os resultados são apresentados na Tabela 1. Com os resultados desta análise química, calculou-se o PREn (equação 1) de cada um dos aços.

**Tabela 1** - Composição química dos aços inoxidáveis superdúplex e hiperdúplex (% em massa)

% em massa	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	P	C	S	PREn
Superdúplex	24,81	7,72	4,01	1,24	0,65	0,222	0,027	0,022	0,006	41,6
Hiperdúplex	28,61	5,65	4,39	1,41	0,50	0,325	0,029	0,021	0,01	48,3

Fe = balanço

Para a análise metalográfica e ensaios de corrosão, as amostras metálicas foram embutidas em resina acrílica; após, foram lixadas manualmente (lixas: nº 80 a 2000) e, em seguida, para o acabamento final, foi feito polimento com óxido de cromo de granulagem 10 µm.

Para revelar as microestruturas dos aços inoxidáveis austeno-ferrítico foi feito um ataque químico por imersão no reagente Behara (8 mL de HCl, 1 g de bifluoreto de amônia, 40 mL de H<sub>2</sub>O destilada) adicionando 0,2 g de metabissulfito de potássio no momento da revelação das microestruturas. Foi utilizado um microscópio óptico LEICA equipado com uma câmera Motican 1300, acoplado a um microcomputador que coordena um sistema de aquisição de imagens, para observação da microestrutura final de cada aço. As porcentagens de fases ferrita e austenita foram avaliadas por análise de imagem, utilizando software Motic Advanced 3.2.

Para verificar a morfologia e a composição química de cada fase, austenita e ferrita, nos aços inoxidáveis, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de energia por dispersão de raios X (EDX)/FEG em um equipamento XL30- Philips com filamento de hexaboreto de lantânio, acoplado ao detector de energia de raios X para a análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes nas duas fases dos materiais.

Foram feitas dez medidas de microdureza Vickers (HV) nas duas fases constituintes dos materiais avaliando o efeito dessas fases, austenita e ferrita, no endurecimento do material, utilizando-se uma carga de 100 gf em um microdurômetro LEICA VMHT-MOT (conforme norma ASTM A370/94 (1995)).<sup>(8)</sup>

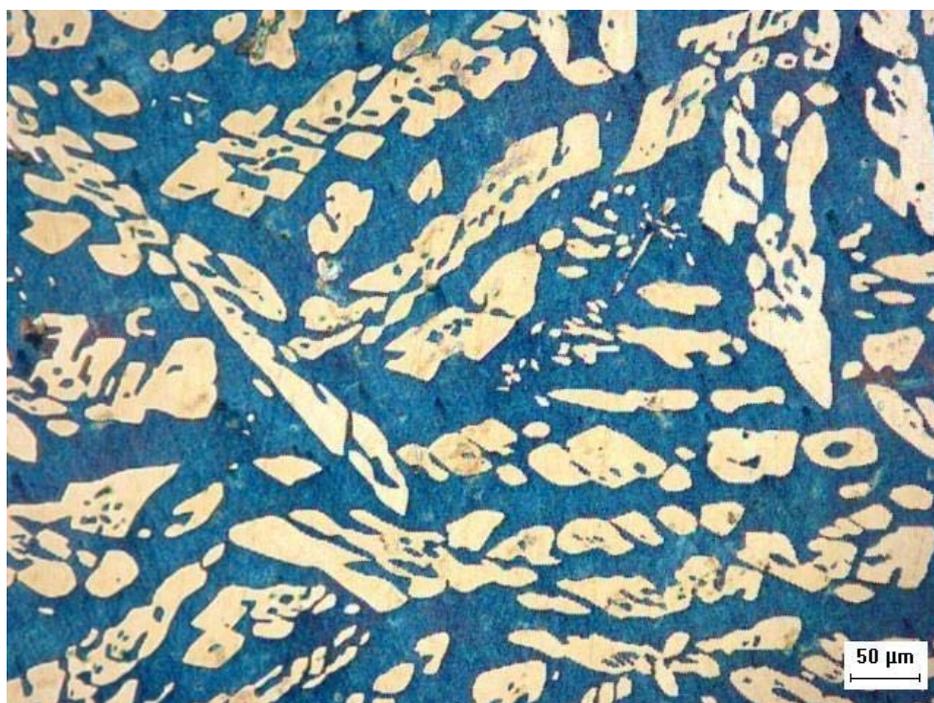
Ensaio eletroquímicos nos aços inoxidáveis foram realizados em solução de cloreto de sódio em duas concentrações, 3,5% e 9,0% para várias temperaturas (29 ≤ T ≤ 75)°C. Após a estabilização do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ), foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, desde 40 mV abaixo do  $E_{ca}$ , no sentido anódico, determinando-se o  $E_{pite}$  e até uma densidade de corrente de 2,5 mA cm<sup>-2</sup> ser atingida. Para investigar a ocorrência do processo de repassivação, a direção de varredura foi revertida.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em um equipamento potenciostato/galvanostato VoltaLab modelo 402 com *software* VoltaMaster 4. As curvas de polarização e os valores de resistência ao pite foram obtidos a partir dos gráficos de potencial em função do logaritmo da densidade de corrente ( $E$  vs.  $\log |i|$ ).

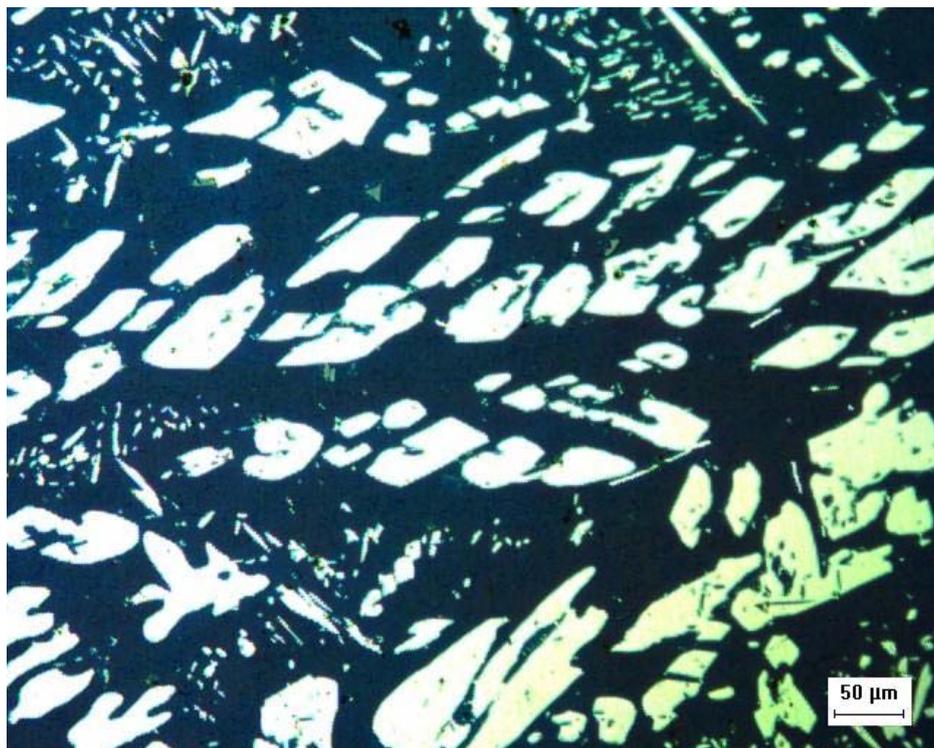
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Microscopia Ótica e Microdureza das Fases dos Aços Inoxidáveis

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as microestruturas para as estruturas dúplex, compostas de duas fases: fase austenita (área clara) em forma alongada e orientações transversais e fase ferrita (fase azul). Também nota-se a presença de pequenas inclusões em suas microestruturas. A porção corroída de cada grão depende da direção de sua rede cristalina em relação à superfície polida.



**Figura 2** – Microestrutura do aço inoxidável superdúplex. Ataque químico: Behara. Ampliação 200X.



**Figura 3** - Microestrutura do aço inoxidável hiperdúplex. Ataque químico: Behara. Ampliação 200X.

A Tabela 2 apresenta os resultados da média de dez medições de microdureza Vickers (HV) obtidos para cada fase nos dois aços inoxidáveis estudados. Para o aço inoxidável superdúplex, nota-se que a fase ferrita possui valor de HV pouco superior ao da fase austenita. Pesquisadores têm relatado uma diferença entre a ferrita e a austenita em torno de 30 HV.<sup>(9,10)</sup> Entretanto, para o aço inoxidável hiperdúplex o oposto é observado: a fase austenita possui valores de HV superior ao da fase ferrita. Isto poderia ser atribuído ao maior teor de N neste último aço, o qual é um elemento austenizante e que causa aumento de dureza.

**Tabela 2** - Valores de microdureza Vickers (HV) das fases austenita e ferrita para os dois aços inoxidáveis de estrutura dúplex estudados

Aços austeno-ferríticos	Microdureza das Fases, Vickers (HV)	
	Austenita	Ferrita
Superdúplex	285	320
Hiperdúplex	360	331

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia por Dispersão de Raios X dos Aços Inoxidáveis Austeno-ferríticos

A composição química semi-quantitativa obtida por EDX dos elementos presentes nas diferentes fases dos aços inoxidáveis é mostrada nas Tabelas 3 e 4, juntamente com o resultado da análise química obtido por espectrometria para efeito de comparação. Na Figura 4 estão apresentados alguns dos espectros de EDX obtidos para o aço inoxidável superdúplex, onde é possível observar a energia característica de

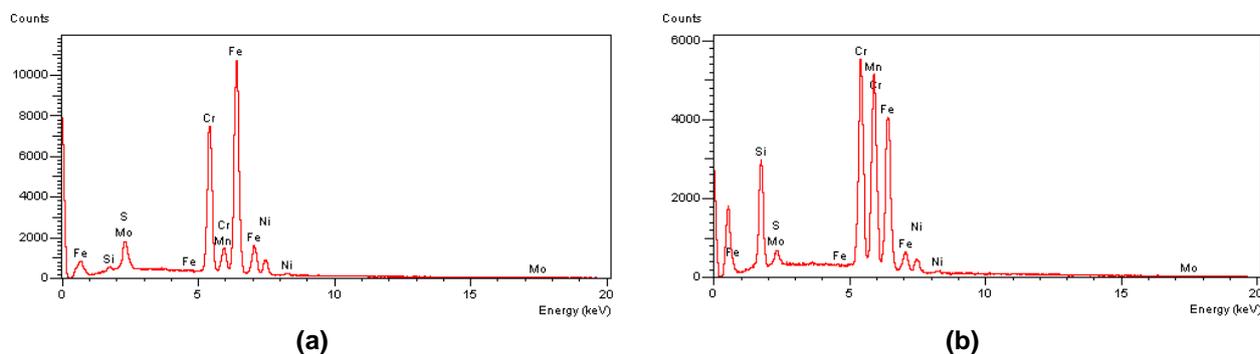
cada elemento e os elementos majoritários da liga, os quais conforme esperado resultaram em Fe (balanço), Cr, Ni, Mo e Mn. Entretanto, alguns elementos possuem energias muito próximas ou estão presentes em pequenas concentrações, sendo assim, difíceis de serem identificados.

**Tabela 3** - Composição química por EDX vs. composição química nominal do aço inoxidável superdúplex (% em peso)

Elementos	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
Austenita	24,57	9,51	2,05	1,47	0,58	61,82
Ferrita	27,83	6,03	4,62	1,29	0,65	59,58
Pite	28,42	3,62	0,91	28,48	10,79	27,78
Total (austenita + ferrita)	26,06	7,81	2,99	1,50	0,66	60,98
Composição química total	24,81	7,72	4,01	1,24	0,65	61,57

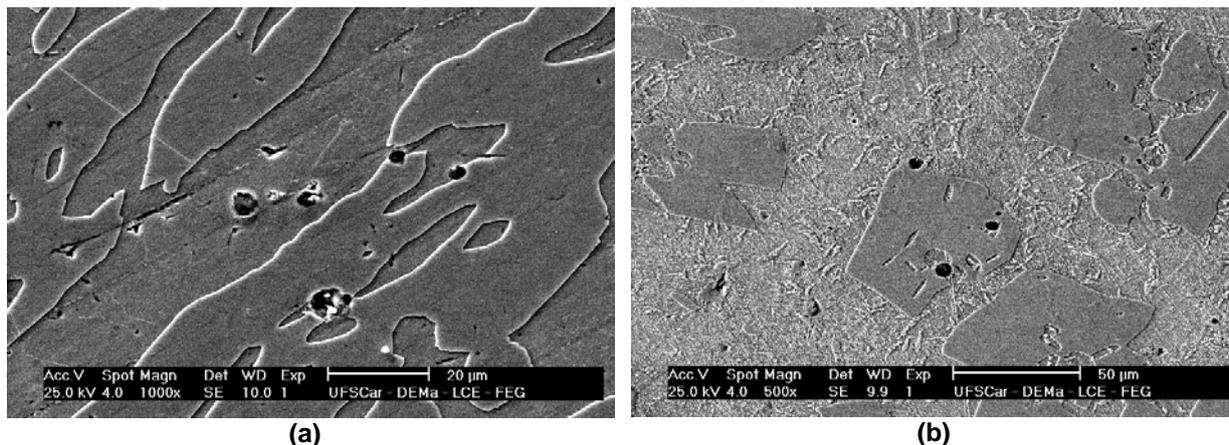
**Tabela 4** - Composição química por EDX vs. composição química nominal do aço inoxidável hiperdúplex (% em peso)

Elementos	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
Austenita	30,40	6,63	2,64	1,45	0,43	58,45
Ferrita	29,94	5,14	5,26	1,40	0,48	57,78
Pite	31,95	2,06	0,56	32,15	11,98	21,30
Total (austenita + ferrita)	30,49	5,71	3,31	1,51	0,49	58,49
Composição química total	28,61	5,65	4,39	1,41	0,50	59,44



**Figura 4** - Espectro total (ferrita + austenita) obtidos por EDX para o aço inoxidável superdúplex, mostrando: (a) os componentes superficiais (b) os elementos químicos presentes na região do pite.

Na Figura 5 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os aços estudados, ilustrando os locais de formação dos pites.



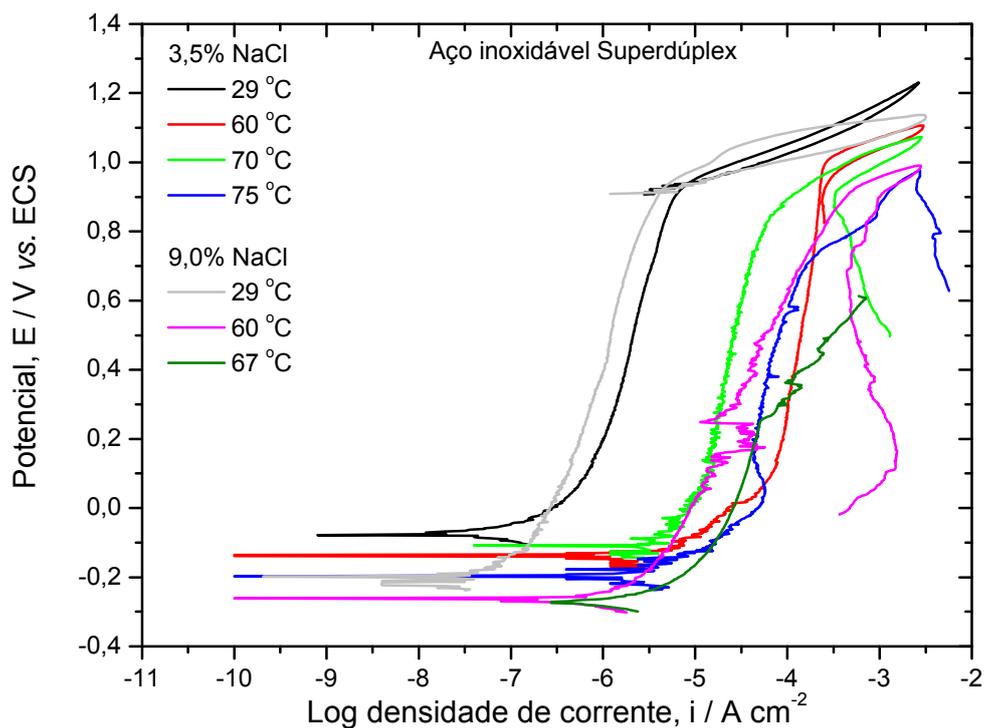
**Figura 5** - Microestrutura dos aços austeno-ferríticos: (a) superdúplex; (b) hiperdúplex obtidas após ensaio de polarização realizado à 60°C.

As análises por EDX realizadas na região interior dos pites nos dois aços ensaiados mostraram altos teores de Mn e Si indicando que a nucleação e propagação dos pites ocorreu em regiões de inclusões/precipitados mistos contendo estes dois elementos, provavelmente MnS/SiO<sub>2</sub>. Sabe-se que a corrosão por pites tem geralmente início em regiões de defeitos no filme passivo, geralmente associadas com a presença de inclusões de sulfeto. Observa-se que o aço superdúplex apresentou menor teor de S do que o hiperdúplex. É possível que este último aço apresente correspondentemente maior concentração de inclusões de sulfeto.

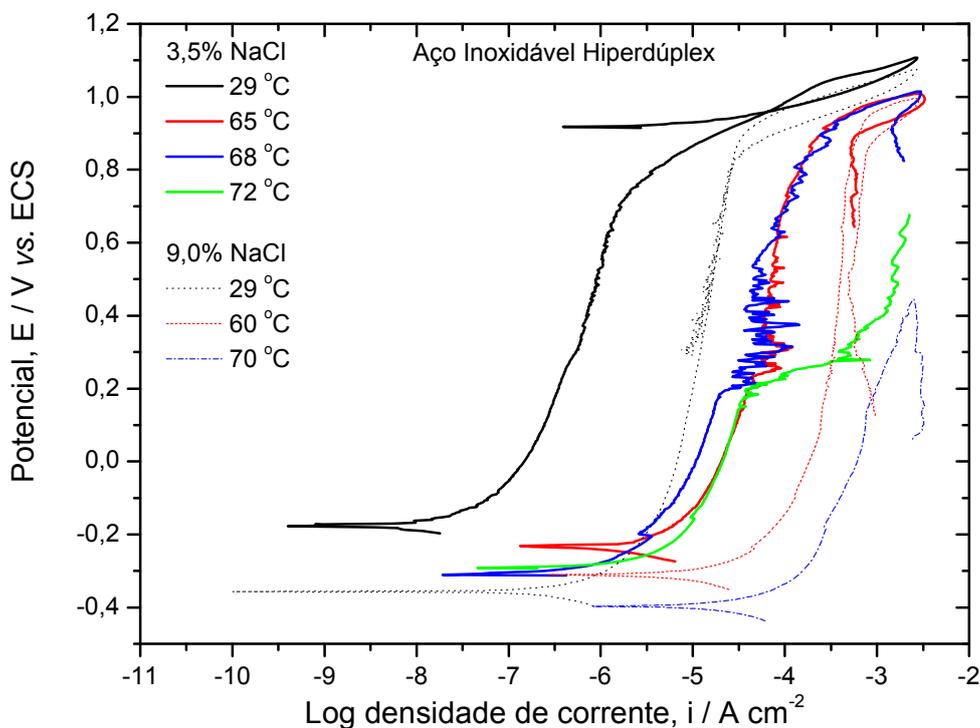
A fase austenita no aço inoxidável superdúplex apresentou menos ataque localizado (pites) do que esta mesma fase no aço hiperdúplex, conforme pôde ser observado pelas micrografias apresentadas; fato este que pode ser atribuído ao maior conteúdo de Ni na fase austenita do aço superdúplex.<sup>(6)</sup> Além disso, um menor teor de inclusões neste último aço pode ser a causa de uma maior resistência à corrosão por pites.

### 3.3 Ensaio Eletroquímicos

Ensaio eletroquímicos foram realizados em diferentes temperaturas em duas soluções eletrolíticas de NaCl (3,5% e 9,0% em massa), para os aços inoxidáveis dúplex e os resultados estão apresentados nas Figuras 6 e 7.



**Figura 6** - Curvas de polarização anódica obtidas para o aço inoxidável superdúplex em diferentes temperaturas; NaCl 3,5% e 9,0%; v.v. de potencial =  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 7** - Curvas de polarização anódica obtidas para o aço inoxidável Hiperdúplex em diferentes temperaturas; NaCl 3,5% e 9,0%; v.v. de potencial =  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os aços inoxidáveis superdúplex e hiperdúplex, apresentam PReN maior que 40 e 48, respectivamente, porém esses não são imunes à corrosão por pites associada à presença de cloretos.<sup>(11)</sup> Verifica-se nas curvas de polarização obtidas a temperaturas superiores a 60°C (Figuras 6 e 7), uma significativa diminuição do potencial de pite quando comparado com as curvas obtidas a temperatura ambiente. Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados os valores dos parâmetros eletroquímicos estimados das curvas de polarização das Figuras 6 e 7.

**Tabela 5** - Parâmetros obtidos por meio das curvas de polarização (Figura 6) para o aço inoxidável superdúplex em diferentes temperaturas. NaCl = 3,5% e 9,0%

3,5% NaCl	$E_{\text{pite}}$ (mV)	$E_{\text{repass}}$ (mV)	9,0% NaCl	$E_{\text{pite}}$ (mV)	$E_{\text{repass}}$ (mV)
29 °C	980	945	29 °C	984	917
60 °C	995	-	60 °C	885	-
70 °C	920	-	67 °C	345	-
75 °C	775	-	70 °C	157	-

**Tabela 6** - Parâmetros obtidos por meio das curvas de polarização (Figura 7) para o aço inoxidável hiperdúplex em diferentes temperaturas. NaCl = 3,5% e 9,0%

3,5% NaCl	$E_{\text{pite}}$ (mV)	$E_{\text{repass}}$ (mV)	9,0% NaCl	$E_{\text{pite}}$ (mV)	$E_{\text{repass}}$ (mV)
29 °C	970	960	29 °C	915	865
65 °C	900	-	60 °C	880	-
68 °C	925	-	70 °C	230	-
72 °C	235	-	-	-	-

Pelos resultados apresentados nas Figuras 6 e 7 e os das Tabelas 5 e 6, observou-se que o aço inoxidável superdúplex, de um modo geral, apresentou menor suscetibilidade à corrosão localizada na presença de cloretos (NaCl 3,5% e 9,0%) do que o hiperdúplex, em temperaturas acima de 29°C. A temperatura crítica de pite (TCP) é um parâmetro que também deve ser considerado na avaliação da resistência à corrosão de um aço inoxidável. Há diferenças marcantes nas TCP para os dois aços inoxidáveis: o aço superdúplex possui uma TCP acima de 75°C em 3,5% NaCl, enquanto para o aço hiperdúplex esta é de aproximadamente 70°C. Além da indicação de melhor desempenho à corrosão localizada do aço superdúplex comparativamente ao hiperdúplex, também, nota-se menores densidades de correntes na região passiva para o aço superdúplex em solução a 9,0% de NaCl e  $T \geq 60^\circ\text{C}$  (Figuras 6 e 7), o indica um filme passivo mais protetor sobre este último tipo de aço.

É importante observar que de forma inesperada o aço superdúplex apresentou maior resistência à corrosão localizada do que o aço hiperdúplex, embora este último apresente maior teor de cromo e teores equivalentes de Mo, Mn e Si ao aço superdúplex. Nota-se também que a tendência à repassivação é maior neste último aço em relação ao hiperdúplex, o que apóia as indicações anteriores.



## 4 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram maior resistência à corrosão localizada e maior tendência à repassivação para o aço superdúplex em comparação ao hiperdúplex, indicativas de um filme passivo mais resistente. Isto foi também indicado pelas menores densidades de corrente associadas à região passiva do primeiro aço. Apesar do maior teor de cromo do aço hiperdúplex, este também apresentou maior teor de enxofre que pode ter resultado na menor resistência ao ataque localizado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a FAPESP pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 Scheer, L. Atualizado por Berns, H. - Tradução de Hahmann, H.B. O que é aço. Editora EDUSP, 1977.
- 2 Padilha, A. F. Materiais de Engenharia: *microestrutura e propriedades*, São Paulo: Hemus, 1997.
- 3 Garcia, C., Martin, F., Blanco, Y., de Tiedra, M.P., Aparicio, M.L. Corrosion behaviour of duplex stainless steels sintered in nitrogen. *Corrosion Science*, v. 51, p. 76-86, 2009.
- 4 Souza, E.C., Rossitti, S.M., Rollo, J.M.D.A. Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. *Materials Characterization*, v. 61, p. 240-244, 2010.
- 5 Ebrahimi, N., Moayed, M.H., Davoodi, A. Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium. *Corrosion Science*, *in press*, 2011.
- 6 Potgieter, J. H., Olubambi, P. A., Cornish, L., Machio, C. N., Sherif, E. M. Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels. *Corrosion Science*, v. 50, p. 2572-2579, 2008.
- 7 Cvijovic, Z., Radenkovic, G. Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel. *Corrosion Science*, v. 48, p. 3887-3906, 2006.
- 8 American Society for Testing and Materials - ASTM 384/89 - Standard Test Methods for Micro hardness of Materials. In:1990. Annual book of ASTM Standard, USA.
- 9 Lee, S.Y., Kim G.S., Kim, B.S. Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment. *Surface and Coating Technology*, v. 177-178, p. 178-84, 2004.
- 10 Sato YS, Nelson TW, Sterling CJ, Steel RJ, Petterson C-O. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 397, p. 376-384, 2005.
- 11 Petrobrás - Especificação Técnica n° ET - 3000.00-1200-200- PCI-001 Rev. G. Especificação de Engenharia ET 200.03 Materiais de Tubulação para Instalações de Produção e Facilidades de Processo. Folha 05.